

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENT- UND **MARKENAMT**

Offenlegungsschrift ₁₀₀ DE 100 63 291 A 1

Aktenzeichen:

100 63 291.2

Anmeldetag:

19. 12. 2000

20. 6.2002 (43) Offenlegungstag:

இ Int. Cl.⁷: C 04 B 24/26

> C 08 F 220/18 C 08 F 222/04 C 08 F 222/10 C 08 F 222/38 C 08 F 220/54 C 08 F 226/10 C 08 F 230/02

100 63 291

(71) Anmelder:

SKW Polymers GmbH, 83308 Trostberg, DE

② Erfinder:

Holland, Uwe, Dr., 86517 Wehringen, DE; Friedrich, Stefan, Dr., 84518 Garching, DE; Plank, Johann, Prof., 83308 Trostberg, DE; Prosiegel, Klaus, 83132 Pittenhart, DE; Schuhbeck, Thomas, 83308 Trostberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (A) Verwendung von Fließmitteln auf Polycarboxylat-Basis für Anhydrit-basierte Fließestriche
- Es wird die Verwendung von Fließmitteln auf Polycarboxylat-Basis, bestehend aus wasserlöslichen Copolymeren für Anhydrit-basierte Fließestriche beschrieben. Der Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Fließmittel gegenüber konventionellen Produkten liegt zum einen in den guten Fließ- und Verlaufseigenschaften der entsprechend hergestellten Anhydrit-basierten Fließestriche und zum anderen an der Tatsache, dass auch bei sehr geringer Dosierung eine lang anhaltende Verarbeitbarkeit zu erreichen ist.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Fließmitteln auf Polycarboxylat-Basis für Anhydrit-basierte Fließestriche, die neben reinem Anhydrit auch Anhydrit/Branntgips- und Anhydrit/Zement-Mischsysteme enthalten können.

[0002] Der Zusatz von Additiven zu hydraulischen bzw. latent hydraulischen Bindemitteln bspw. Zement oder Gips ist bekannt. Eine wichtige Gruppe an Zusatzmitteln stellt die der Fließmittel dar. Damit wird die Erleichterung der Verarbeitbarkeit und insbesondere die Verbesserung der Fließfähigkeit erreicht. Für diese Zwecke werden im allgemeinen verschiedene Ligninsulfonate, Naphthalinsulfonate und/oder Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Kondensationsprodukte eingesetzt. Diese Verbindungsklassen haben sich technisch bewährt, von Nachteil ist aber, dass sie die Verarbeitbarkeit nur über einen kurzen Zeitraum aufrecht erhalten.

[0003] Anhydrit-Fließestriche (AFE) sind Estriche, die in unterschiedlichen Mörtelkonsistenzen in das Bauwerk eingepumpt werden. Diese Estriche nivellieren weitgehend selbständig bzw. werden mit geringem Aufwand bspw. unter Einsatz einer sog. Schwabbelstange eingeebnet. Vorteile von AFE sind u. a. die hohe Biegezugfestigkeit, geringe Tendenz zum Schüsseln (Aufwölbung der Estrichplatte an den Rändern durch Schwinden) sowie die Möglichkeit, auch große Flächen fugenlos zu verlegen.

[0004] In der Praxis werden solche Fließestriche in Form von Nass- und Trockenmörtelsystemen eingesetzt. Nassmörtel werden in einer angemischten Form mit Fahrmischern an die Baustelle geliefert, Trockenmörtel werden in Silos oder in Säcken an die Baustelle geliefert und dort angemischt.

[0005] Als Bindemittel kommt hierbei vor allem Anhydrit zum Einsatz. Im Bereich der Anhydrit (chem. CaSO₄) sind Naturanhydrit, synthetischer Anhydrit und thermischer Anhydrit (REA-Anhydrit) bekannt. Im Gegensatz zu Gips (chem. CaSO₄·½ H₂O) bindet Anhydrit nicht nach Zugabe von Wasser in einer praxisgerechten Zeit ab. Dies geschieht erst nach Zugabe von geeigneten Anregern. Neben reinem Anhydrit werden auch vielfältige Mischungen aus diesem Bindemitteltyp eingesetzt, wie z. B. Anhydrit/Branntgips-Mischsysteme mit einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% Branntgips. Der Branntgips kann hierbei aus Natur- oder REA-Gips hergestellt sein; üblicherweise kommt jedoch alpha-Halbhydrat zur Anwendung. Als weitere Bindemittelmischungen auf Basis von Anhydrit kommen Anhydrit/Zement-Mischsysteme zum Einsatz. Bei diesen Systemen wird ein Kompromiss zwischen den niedrigen Schwindwerten des Anhydrits und der Wasserresistenz des Zementes geschlossen. Der Zementanteil ist üblicherweise kleiner als 1/3 der gesamten Bindemittelmenge.

[0006] Bei den Anhydrit-Fließestrichen werden als alkalische Anreger vorzugsweise Zement und/oder salzartige Anreger wie bspw. Kaliumsulfat verwendet. Bei Verwendung von alpha-Halbhydrat werden im allgemeinen auch noch Verzögerer zugesetzt, wobei beispielsweise hydrolysierte Proteine oder Polyhydroxycarbonsäuren (wie bspw. Weinsäure) in Frage kommen. Weitere Zusätze können zum Beispiel Antischaummittel oder Stabilisatoren sein.

[0007] Wie bereits erwähnt, ist der Fließmaßverlust über die Zeit bei den auf dem Markt angebotenen Systemen, welche konventionelle Fließmittel verwenden, relativ groß. Andererseits ist eine lange Verarbeitungszeit besonders auf großen bzw. geometrisch schwierigen Baustellen (z. B. L-förmige Räume mit der Türe im Winkel) wichtig, um auch noch nach längerer Zeitdauer den eingebrachten Estrich nivellieren zu können.

[0008] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Fließmittel für Anhydrit-basierte Fließestriche bereitzustellen, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, sondern eine hervorragende verflüssigende Wirkung aufweisen und gleichzeitig die Verarbeitbarkeit der Anhydrit-basierten Fließestriche deutlich verlängern.

[0009] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung wasserlöslicher Copolymere aus Polyoxyalkylen-haltigen Strukturbausteinen, Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren gemäß Anspruch 1 sowie ggf. weiteren Monomeren, im weiteren als Polycarboxylate bezeichnet.

[0010] Es wurde hierbei überraschenderweise gefunden, dass diese Produkte bei deutlich geringerer Dosierung im Vergleich zu konventionellen Fließmitteln eine hervorragende Wirksamkeit aufweisen. Darüber hinaus verlängern sie die Verarbeitbarkeit des Anhydrit-basierten Fließestriches deutlich, was einen wesentlichen Vorteil für den Verarbeiter darstellt.

[0011] Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere bestehen aus folgenden Baugruppen:

a) 5 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel (Ia) und/oder (Ib) und/oder (Ic)

wobei

50

55

60

65

M = Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumion,

 $a = \frac{1}{2}$ oder 1

 R^1 = Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

 R^2 und R^3 = Wasserstoff oder Methylgruppe,

x = 0 bis 2

 $X = Sauerstoff oder N-R^4$

R⁴ = Wasserstoff, ggf. mit Hydroxylgruppen substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Ato-

DE 100 63 291 A 1 men, $-(C_mH_{2m}O)_n-R^5$ und m = 2 bis 4n = 1 bis 200 und R⁵ = Wasserstoff, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, bedeuten. b) 5 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel (IIa) und/oder (IIb) $- CH_{2} - CR^{1} - (CH_{2})_{x}$ $| (CH_{2})_{x}$ $| (CH_{2m}O)_{n}R^{4}$ (IIb) (IIa) Y für Wasserstoff, Methylgruppe oder -COOMa, Z für O-(C_mH_{2m}O)_n-R⁵ oder NH-R⁴ bedeutet und R¹, R⁴, R⁵, M, a, m, n und x oben genannte Bedeutung besitzen, c) 0 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel (III) **(III)** R⁶ = ein ggf. durch Hydroxyl-, Carbonyl-, oder Sulfonsäure-Gruppen substituierter Phenylrest oder ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 6 C-Atomen bedeutet sowie d) 0 bis 90 Mol-% Baugruppen der allgemeinen Formel (TV)

10

15

20

25

30

35

40

45

(IV)

R⁷ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht sowie M und a oben genannte Bedeutung besitzen.

[0012] Vorzugsweise stellen R1 und R5 einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen dar. Als einoder zweiwertige Metallkationen für M kommen insbesondere Natrium-, Kalium-, Lithium-, Calcium- oder Magnesiumionen in Frage. Im Falle von R⁴ = Phenyl kann der Phenylrest noch vorzugsweise durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäure-Gruppen substituiert sein.

[0013] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden 0 bis 33 Mol-%, bezogen auf die Baugruppen a) bis d), andere polymerisierbare Monomere, bspw. Monomere auf Basis von N-Vinylverbindungen, Vinyl-Phosphorverbindungen sowie ggf. substituierte Acryl- bzw. Methacrylamide zum Aufbau der erfindungsgemäßen Copolymere verwendet. Beispiele für derartige Verbindungen sind N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure usw.

[0014] Aus der Gruppe der Copolymere auf Basis von ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure-Derivaten sowie Oxyalkylenglykol-Alkenylether und/oder -estern haben sich folgende Verbindungen als besonders vorteilhaft erwiesen:

1. Copolymere mit 5 bis 55 Mol-% Baugruppen der Formel (Ia) und/oder (Ib), 15 bis 65 Mol-% der Formel (IIa) und 30 bis 80 Mol-% (IIb).

2. Copolymere mit 50 bis 85 Mol-% Baugruppen der Formel (Ia) und/oder (Ic) sowie 15 bis 50 Mol-% der Formel (IIa) und/oder (IIb). Diese Copolymere können ggf. auch in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, Phosphor enthaltende Verbindungen hergestellt worden sein. Geeignete Verbindungen dieser Art sind bspw. Phosphinsäure, hypophosphorige Säure, Phosphonsäure, phosphorige Säure und die Salze der genannten Säuren.

3. Copolymere mit 10 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel (Ia) und/oder (Ib), 10 bis 50 Mol-% Baugruppen der

Formel (IIa) sowie 0 bis 80 Mol-% der Baugruppen der Formel (III).

- 4. Copolymere mit 25 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel (Ic), 10 bis 60 Mol-% Baugruppen der Formel (IIa) sowie 15 bis 65 Mol-% Baugruppen der Formel (IV).
- [0015] Diese Copolymere sind bekannt und bspw. in der EP 0736553 A2, WO 98/28353, EP 0983976 A1, WO 97/48656, US 5,753,744 sowie EP-A 753488 beschrieben. Sie besitzen vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht M_n von 5.000 bis 150.000 g/Mol.

[0016] Die Polymere werden im allgemeinen durch radikalische Polymerisation mit üblichen Startern hergestellt. Die Polymerisation kann in Wasser, in Gemischen von Wasser mit bis zu 30% organischen Lösemitteln wie bspw. Alkoholen oder ggf. in Substanz durchgeführt werden. Aus der wässrigen Polymerlösung kann das Polymerpulver durch gängige Verfahren wie bspw. Sprühtrocknung und Walzentrocknung oder durch Ausfällen gewonnen werden.

[0017] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das polymere Fließmittel in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der mineralischen Bestandteile) sowie in Pulverform verwendet. Der Einsatz der erfindungsgemäßen Copolymere erfolgt hierbei in der Regel durch Vermischen der Polymerpulver mit dem Anhydrit-Bindemittel und ggf. mit allen weiteren pulverförmigen Bestandteilen der Trockenmörtelmischung.

[0018] Als Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung reine Anhydrit-Systeme (Natur-, synthetischer oder thermischer Anhydrit bzw. Mischungen daraus) oder Anhydrit/Branntgips-Mischsysteme mit einem Branntgips-Anteil bis zu 50 Gew.-% oder Anhydrit/Zement-Mischsysteme mit einem Zement-Anteil bis zu 30 Gew.-% eingesetzt. [0019] Der Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Fließmittel gegenüber konventionellen Produkten liegt zum einen in den guten Fließ- und Verlaufseigenschaften der entsprechend hergestellten Anhydrit-basierten Fließestriche und zum anderen in der Tatsache, dass auch bei sehr geringer Dosierung eine lang anhaltende Verarbeitbarkeit zu erreichen ist.

[0020] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Anwendungsbeispiele

[0021] Die folgenden Beispiele erläutern die Wirkung erfindungsgemäßer polymerer Fließmittel in bezug auf die Fließfähigkeits- und Ausbreiteigenschaften einiger AFE-Rezepturen.

Mischvorschrift

[0022] Die AFE-Mörtel wurden im Labor mit einem Mörtelmischer nach DIN EN 196-1 gemischt. Auch der Mischvorgang wurde wie in DIN EN 196-1 beschrieben durchgeführt, aber mit dem Unterschied, daß der Sand gleich zu Beginn und nicht erst nachträglich in den Mischtrog hinzugefügt wurde.

[0023] Die Fließfähigkeit wurde mit einem in DIN EN 196 Teil 3 beschriebenen Vicat-Ring (Innendurchmesser oben = 70 mm, Innendurchmesser unten = 80 mm, Höhe = 40 mm) auf einer ebenen, trockenen Glasplatte untersucht. Die Bestimmung des Fließmaßes (= Durchmesser des Ausbreitkuchens in mm) wurde pro Mischung fünfmal durchgeführt, und zwar zu den Zeitpunkten t = 0, 15, 30, 45 und 60 Minuten nach Mischende, wobei die Mischung vor der jeweiligen Fließmaßbestimmung mit dem Löffel 60 Sekunden lang wieder aufgerührt wurde.

Beispiel 1

Fließestrich auf Basis REA-Anhydrit

[0024] Vergleich von konventionellem und erfindungsgemäßem Fließmittel.

65

25

30

40

45

50

55

Rezepturen

	Fließr	mittel	
	Melamin-Formaldehyd-	Polymeres Fließmittel	5
	Sulfit-Harz (MFS) nach	nach Patent	
	Patent DE-PS 1671017	EP 0 736 553 A1 1)	10
-	Beispiel A		
	(Vergleich)	(Erfindung)	
REA-Anhydrit	350,00 g	350,00 g	15
Normensand (0-2 mm)	534,70 g	536,30 g	
Quarz-Füller	100,00 g	100,00 g	20
CEM I 42,5 R	10,50 g	10,50 g	
Kaliumsulfat (techn.)	2,50 g	2,50 g	25
Tylose MH 2000 YP2 2)	0,30 g	0,30 g	
Fließmittel	2,00 g	0,40 g	30
Summe der	1000,00 g	1000,00 g	
Pulverkomponenten			
Wasser	195,00 g	195,00 g	35

¹⁾ Polymeres Fließmittel gemäß EP 0 736 553 A1 bestehend aus 30 Mol-% Maleinsäureanhydrid (Ib), 20 Mol-% Maleinsäure-MPEG-2000-Ester (IIa) und 50 Mol-% Ethylenglykolmonovinylether (IIb).

2) Produkt der Fa. Clariant GmbH, Frankfurt

[0025] Wie die Ergebnisse zeigen (siehe Abb. 1), wird bei Zusatz des polymeren Fließmittels die Verarbeitbarkeit verbessert.

Tabelle 1

[0026] Vergleich der Festigkeiten mit dem konventionellen und erfindungsgemäßen polymeren Fließmittel.

55

45

50

60

·		Fließmi	ttel
5		Melamin-	Polymeres
		Formaldehyd-Sulfit-	Fließmittel nach
		Harz (MFS) nach	Patent
0		Patent DE-PS 1671017	EP 0 736 553 A1
		Beispiel A	
5		(Vergleich)	(Erfindung)
Biegezugfestigke	it nach 7 Tagen	2,5 N/mm²	2,6 N/mm ²
Druckfestigkeit n	ach 7 Tagen	16,7 N/mm²	16,6 N/mm²
Biegezugfestigke	it nach 28 Tagen	6,7 N/mm²	6,6 N/mm²
Druckfestigkeit n	ach 28 Tagen	29,1 N/mm²	30,3 N/mm ²

[0027] Die Ergebnisse zeigen, dass die Verarbeitbarkeit des AFE bei Zusatz der polymeren Fließmittel verbessert wird. Die Biegezug- und Druckfestigkeiten werden durch die erfindungsgemäßen polymeren Fließmittel nicht nachteilig beeinflusst.

Beispiel 2

Fließestrich auf Basis Synthese-Anhydrit

5 [0028] Vergleich von konventionellem und erfindungsgemäßem Fließmittel.

Rezepturen

	Fließm	ittel	
	Melamin-Formaldehyd-	Polymeres Fließ-	·
	Sulfit-Harz (MFS) nach	mittel nach Patent	
	Patent DE-PS 1671017	EP-A 753 488	1
	Beispiel A	Beispiel 2	
	(Vergleich)	(Erfindung)	*
Synthese-Anhydrit	350,00 g	350,00 g	1
Normensand (0-2 mm)	401,20 g	402,40 g	·
Quarz-Füller	240,00 g	240,00 g	2
CEM I 42,5 R	7,00 g	7,00 g	
Tylose MH 2000 YP2 1)	0,30 g	0,30 g	2
Fließmittel	1,50 g	0,30 g	
Summe der	1000,00 g	1000,00 g	
Pulverkomponenten			
Wasser	170,00 g	170,00 g	

1) Produkt der Fa. Clariant GmbH, Frankfurt

[0029] Wie die Ergebnisse zeigen (siehe Abb. 2), wird bei Zusatz des polymeren Fließmittels die Verarbeitbarkeit verbessert.

Beispiel 3

Fließestrich auf Basis REA-Anhydrit und HS-Zement

[0030] Vergleich von konventionellem und erfindungsgemäßem Fließmittel.

40

45

50

60

Rezepturen

!		Fließmit	tel
5		Melamin-Formaldehyd-	Polymeres
		Sulfit-Harz (MFS) nach	Fließmittel nach
10		Patent DE-PS 1671017	Patent
10		Beispiel A	EP 0 736 553 Al 1)
		(Vergleich)	(Erfindung)
15	REA-Anhydrit	220,00 g	220,00 g
	CEM I 42,5 R – HS	80,00 g	80,00 g
20	Normensand (0-2 mm)	696,45 g	697,45 g
	Kaliumsulfat	1,75 g	1,75 g
25	Tylose MH 2000 YP2 2)	0,30 g	0,30 g
	Fließmittel	1,50 g	0,50 g
30	Summe der	1000,00 g	1000,00 g
<i>5</i> 0	Pulverkomponenten		
	Wasser	170,00 g	170,00 g

¹⁾ Polymeres Fließmittel gemäß EP 0 736 553 Al bestehend aus 32 Mol-% Maleinsäureanhydrid (Ib), 18 Mol-% Maleinsäure-MPEG-2000-Ester (IIa) und 50 Mol-% Ethylenglykolmonovinylether (IIb).

[0031] Wie die Ergebnisse zeigen (siehe Abb. 3), wird bei Zusatz des polymeren Fließmittels die Verarbeitbarkeit ver-45 bessert.

Tabelle 2

[0032] Vergleich der Festigkeiten mit dem konventionellen und erfindungsgemäßen polymeren Fließmittel.

65

55

60

²⁾ Produkt der Fa. Clariant GmbH, Frankfurt

	Fließmittel	
	Melamin-	Polymeres
	Formaldehyd-Sulfit-	Fließmittel nach
	Harz (MFS) nach	Patent
	Patent DE-PS 1671017	EP 0 736 553 A1
	Beispiel A	
	(Vergleich)	(Erfindung)
Biegezugfestigkeit nach 7 Tagen	2,7 N/mm²	3,2 N/mm²
Druckfestigkeit nach 7 Tagen	13,8 N/mm²	17,4 N/mm ²
Biegezugfestigkeit nach 28 Tagen	4,6 N/mm²	4,9 N/mm ²
Druckfestigkeit nach 28 Tagen	21,5 N/mm²	25,2 N/mm²

Patentansprüche

1. Verwendung von Fließmitteln auf Basis von Polycarboxylaten, bestehend aus wasserlöslichen Copolymeren mit 30 a) 5 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel (Ia) und/oder (Ib)

35

40

45

50

55

M = Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumion,

R1 = Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen

 R^2 und R^3 = Wasserstoff oder Methylgruppe,

x = 0 bis 2

X =Sauerstoff oder $N-R^4$

R⁴ = Wasserstoff, ggf. mit Hydroxylgruppen substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-

Atomen, $-(C_mH_{2m}O)_n-R^5$

m = 2 bis 4

n = 1 bis 200 und

R⁵ = Wasserstoff, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer kohlenwasserstoffer lenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen,

(lla)

b) 5 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel (IIa) und/oder (IIb)

worin

Y für Wasserstoff, Methylgruppe oder -COOM_a, Z für O-(C_mH_{2m}O)_n-R⁵ oder NH-R⁴ steht und R¹, R⁴, R⁵, M, a, m, n und x oben genannte Bedeutung besitzen, c) 0 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel (III)

— CH₂ — CH — | | R⁶

(111)

worin

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

 R^6 = ein ggf. durch Hydroxyl-, Carbonyl-, oder Sulfonsäure-Gruppen substituierter Phenylrest oder ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 6 C-Atomen bedeutet sowie

d) 0 bis 90 Mol-% Baugruppen der allgemeinen Formel (IV)

(IV)

worin

R⁷ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht sowie M und a oben genannte Bedeutung besitzen, für Anhydrit-basierte Fließestriche.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R⁵ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass M ein ein- oder zweiwertiges Metallkation ausgewählt aus der Gruppe Natrium-, Kalium-, Lithium-, Calcium- oder Magnesium-Ion ist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R⁵ einen ggf. durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäure-Gruppen substituierter Phenylrest bedeutet.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere 5 bis 55 Mol-% Baugruppen der Formel (Ia) und/oder (Ib), 15 bis 65 Mol-% der Formel (IIa) und 30 bis 80 Mol-% der Formel (IIb) enthalten.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere 50 bis 85 Mol-% Baugruppen der Formel (Ia) und/oder (Ic) sowie 15 bis 50 Mol-% der Formel (IIa) und/oder (IIb) enthalten.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere in Gegenwart von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierbaren Monomere, Phosphor enthaltende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Phosphinsäure, hypophosphorige Säure, Phosphorsäure, phosphorige Säure bzw. deren Salze hergestellt worden sind.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere 10 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel (IIa) und/oder (Ib), 10 bis 50 Mol-% Baugruppen der Formel (IIIa) sowie 0 bis 80 Mol-% der Baugruppen der Formel (III) enthalten.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere 25 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel (Ic), 10 bis 60 Mol-% Baugruppen der Formel (IIa) und 15 bis 65 Mol-% Baugruppen der Formel (IV) enthalten.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere noch mit bis zu 33 Mol-% Monomeren, bezogen auf die Summe der Baugruppen a) bis d), auf der Basis von N-Vinylverbindungen, Vinyl-Phosphorverbindungen sowie (ggf. substituierten) Acryl- bzw. Methacrylamiden hergestellt worden sind.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliche Monomere N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure etc. eingesetzt worden sind.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere ein mittleres Molekulargewicht M_n von 5000 bis 150000 g/Mol besitzen.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Fließmittel in Pulverform eingesetzt werden.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Fließmittel in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Gehalt an mineralischen Bestandteilen eingesetzt werden.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Fließestriche als Bindemittel Anhydrit in Form von Naturanhydrit, synthetischem Anhydrit oder thermischem Anhydrit (REA-Anhydrit) enthalten.

16. Verwendung nach einem der Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Fließestriche als Bindemittel Anhydrit/Branntgips-Mischsysteme mit einem Branntgipsanteil bis zu 50 Gew.-% enthalten.

17. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Fließestriche als Bindemittel Anhydrit/Zement-Mischsysteme mit einem Zementanteil von bis zu 30 Gew.-% enthalten.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Nummer: Int. Cl.⁷: Offenlegungstag: DE 100 63 291 A1 C 04 B 24/26 20. Juni 2002

Abbildung l

Zeitlicher Verlauf des Fließmaßes für die in Beispiel 1 genannten Rezepturen.

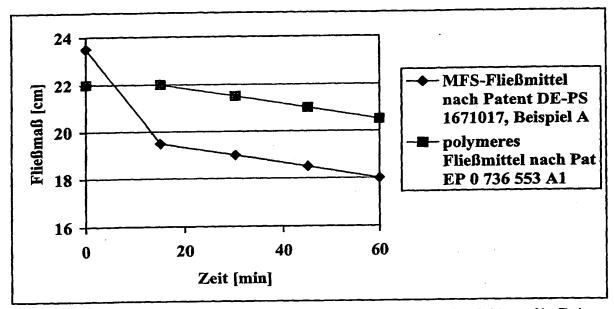


Abbildung 1: Fließmaße der Rezepturen nach Beispiel 1 über die Zeit

Nummer: Int. Cl.⁷: Offenlegungstag: DE 100 63 291 A1 C 04 B 24/26 20. Juni 2002

Abbildung 2

Zeitlicher Verlauf des Fließmaßes für die in Beispiel 2 genannten Rezepturen.

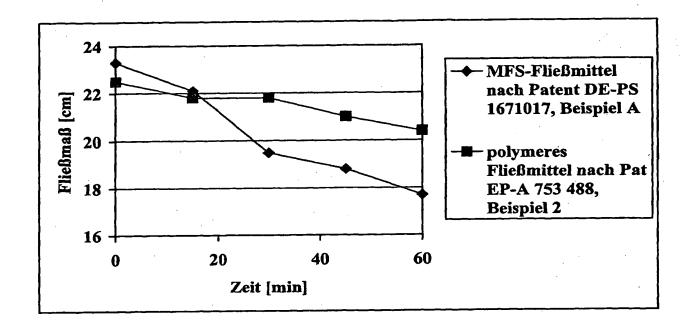


Abbildung 2: Fließmaße der Rezepturen nach Beispiel 2 über die Zeit

Nummer: Int. Cl.⁷: Offenlegungstag: DE 100 63 291 A1 C 04 B 24/26 20. Juni 2002

Abbildung 3

Zeitlicher Verlauf des Fließmaßes für die in Beispiel 3 genannten
Rezepturen.

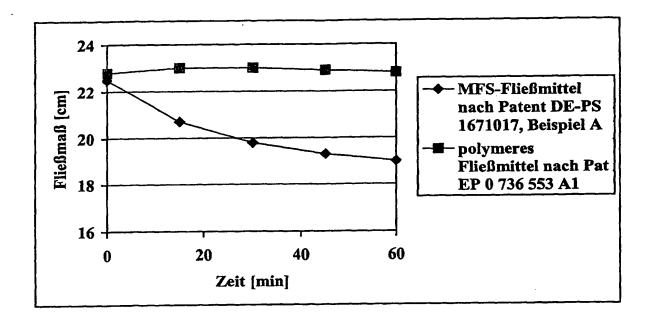


Abbildung 3: Fließmaße der Rezepturen nach Beispiel 3 über die Zeit